

поєднання фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: периклазовуглецеві матеріали, антиоксидант, оксалат нікелю.

UDC 666.3.016

The using of nickel antioxidants in the composition of periclase-carbon refractories / D.A. BRAZHNIK, G.D. SEMCHENKO, I.N. ROZHKO, V.V. POVSHUK, E.E. STAROLAT // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 8 – 14. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the results of physical and mechanical tests of periclase-carbon materials, including in its membership antioxidants, various prehistory receipt. From this study it can be concluded that the using of nickel oxalate synthesized shows the most optimal combination of physical and mechanical properties.

Keywords: Periclase carbon materials, antioxidant, nickel oxalate.

УДК 666.948

Р.М. ВОРОЖБИЯН, асп., НТУ «ХПИ»,
Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, науч. сотрудн., НТУ «ХПИ»,
Т.Д. РЫЩЕНКО, канд. техн. наук, доц., ХНАГХ, Харьков,
Ю.В. ПЕРМЯКОВ, доц., НТУ «ХПИ»,
К.А. КРАСЮК, студ., НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИНКЕРА ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

В данной статье приведены результаты разработки и сравнительные характеристики глиноземистого цемента на основе отходов химических предприятий. Представленные результаты физико-химических и физико-механических исследований вяжущего, позволяют использовать его в качестве высокотемпературной связки в технологии огнеупоров. Актуальностью данной темы является снижение затрат на использование сырьевых материалов и расширение сырьевой базы Украины.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, отходы водоочистки, отхода носителя катализатора, сырьевая смесь, рентгенограмма, синтез, испытания

Основой для создания глиноземистых цементов являются силикаты и алюминаты кальция в сочетании с тугоплавкими бинарными соединениями [1, 2]. Однако при производстве специальных вяжущих материалов уменьшаются запасы качественного сырья, в связи с чем проблема использо-

© Р.М. Ворожбиян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Т.Д. Рыщенко, Ю.В. Пермяков, К.А. Красюк, 2014

вания вторичных ресурсов является современной задачей строительного материаловедения в создании ресурсосберегающих технологий глиноземистых цементов и бетонов на их основе. Но при этом необходимо подобрать определенную температуру обжига вяжущего для полного протекания процессов при термической обработке [3].

Весомой задачей, стоящей перед промышленностью Украины, в том числе и цементной, является снижение энергозатрат, совершенствование технологических стадий по ресурсо- и энергосбережению.

Для решения указанных задач могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов отходы различных производств, в технологии вяжущих материалов использованием различных температурных методов обжига клинкера. [4 – 6]. В производстве глиноземистого цемента перспективно использовать отходы, которые по своему составу сходны с кондиционным сырьем.

В нашем случае были исследованы отходы водоочистки на ЧАО «Северодонецком объединение Азот», которые детально исследованы в работах [7, 8], а также отходы, которые представляют интерес для технологии вяжущих такие, как отход носителя катализатора К-905 Д2, который исследован в работе [9].

В табл. 1 приведены результаты исследования сырья и его химический состав.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование сырья	Количество основных оксидов, масс. %							
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	MgO	CaO	NiO	П.п.п.
Отходы водоочистки (шлам)	10,962	–	–	2,516	13,877	71,065	–	1,580
Носитель катализатора К-905 Д2	–	–	89,000	–	–	–	11,000	–

По результатам рентгенографического анализа установлено, что основной из фаз шлама водоочистки является кальцит, содержание которого в оксидах достигает 90 масс. %. В качестве примесей установлено наличие кварца и доломит, что в свою очередь экспериментально подтверждается рентгенограммой [7, 8].

Проведены физико-химические исследования полученного отбракованного катализатора К-905 Д2, представлены в источнике [9].

Сырьевые смеси заданного фазового состава изготавливались в виде алюминийсодержащего и кальцийсодержащего сырья с влажностью ($W = 40 - 50$ масс. %). Обжиг образцов осуществляли в лабораторной криптоловой печи в интервале температур $1350 - 1450$ °С в течение 8 часов. Скорость поднятия температуры в печи составляла $50 - 70$ °С/ мин, измерение температуры осуществляли с помощью оптического пирометра ОППИР-09, изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 3 часа. Образцы после обжига охлаждались постепенно (вместе с печью).

После обжига образцы измельчались до полного прохождения через сито № 008 [7 – 9].

Синтезированы составы глиноземистого цемента с различным процентным соотношением сырьевых компонентов и различными условиями обжига, что дает возможность выбрать оптимальные технологические параметры. Для более детального изучения всех протекающих процессов при изменении параметров синтеза были проведены физико-химические исследования полученных клинкеров глиноземистого цемента с использованием отходов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». На рис. 1 – 4 приведены результаты исследования клинкера, состоящего из отхода водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 при различных температурных режимах обжига.

На рис. 1 представлена рентгенограмма глиноземистого цемента, в состав которого входит отход водоочистки в количестве 60 масс. % и отбракованный носитель катализатора К-905 Д2 40 масс. %, обжиг проводился методом спекания при температуре $1350 - 1380$ °С.

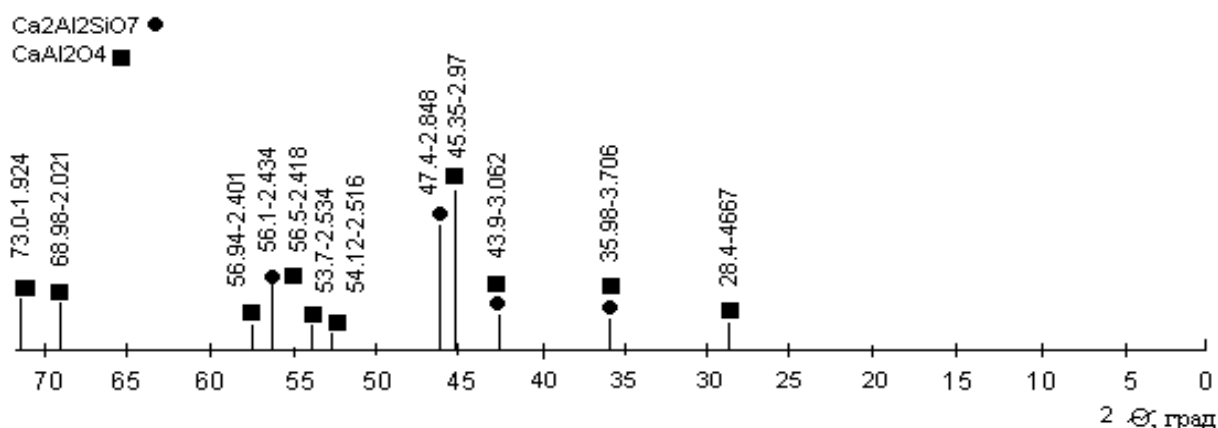


Рис. 1 – Штрих-рентгенограмма состава № 1

Основными клинкерными минералами являются: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10}$ –

2,434; 2,97; 3,062; 3,706 м), который негативно влияет на прочностные характеристики, и CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10}$ – 1,924; 2,021; 2,401; 2,418; 2,534; 2,516; 2,97; 3,062; 3,706; 4,667 м)

Представленная рентгенограмма глиноземистого цемента рис. 2, в состав которого входит отход водоочистки в количестве 55 масс. % и отбракованный носитель катализатора К-905 Д2 45 масс. %, обжиг осуществлялся методом спекания при температуре 1380 – 1400 °С.

Рентгенограмма представлена основными минералами $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,438; 2,847; 3,062; 3,712; 5,44 м), CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,97; 4,452; 4,676 м), CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,594; 3,509; 4,452 м).

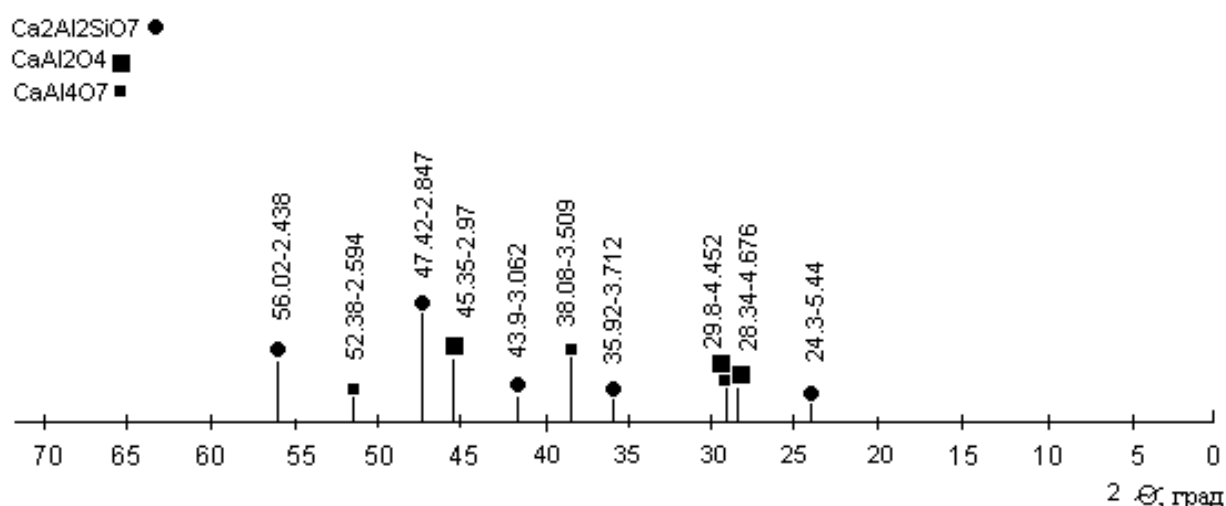


Рис. 2 – Штрих-рентгенограмма состава № 2

В следствии того, что при обжиге образцов в интервале температур 1350 – 1380 °С в клинкере идентифицируются следы геленита, что не может положительно влиять на прочностные характеристики образца, было принято решении повысить температуру до 1400 – 1450 °С, и тем самым перейти от метода спекания к методу плавления.

Глиноземистый цемент из сырьевой смеси с соотношением отхода водоочистки в количестве 45 масс. % и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 – 55 масс. %.

Рентгенограмма цемента представлена на рис. 3, состав которой идентифицируются основными клинкерными минералами CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,534; 2,97; 4,443; 4,67; 5,70 м), CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,042; 2,053; 2,407; 2,438; 2,534; 2,596; 3,505; 3,60; 3,71; 4,443; 6,17 м) а также NiAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,021; 2,407; 2,845 м).

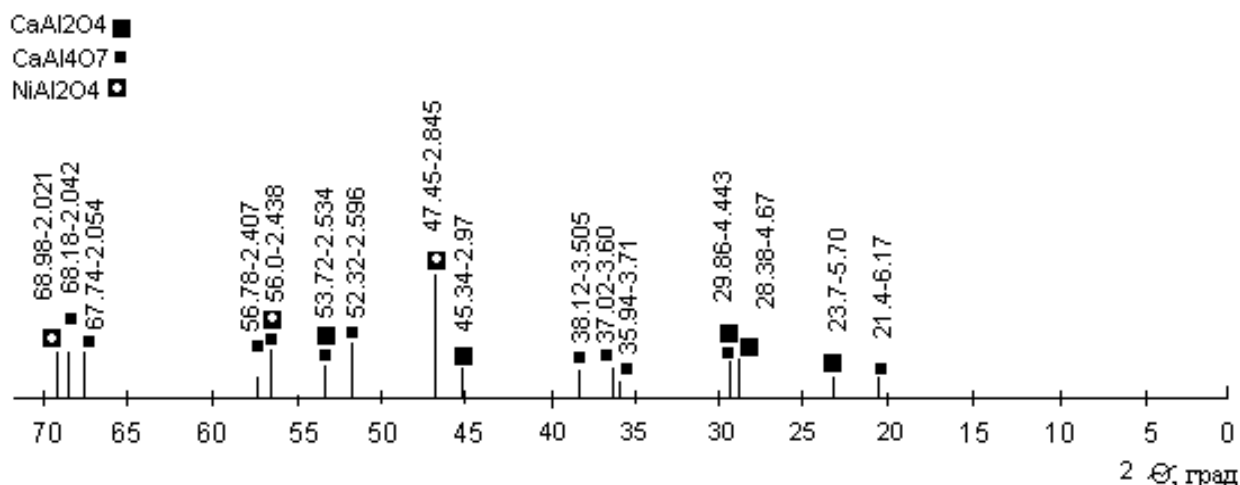


Рис 3 – Штрих-рентгенограмма состава №3

Исследовался состав сырьевой смеси с соотношением отхода водочистки в количестве 50 масс. % и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 50 масс. %, результаты рентгенографических исследований клинкера представлены на рис. 4.

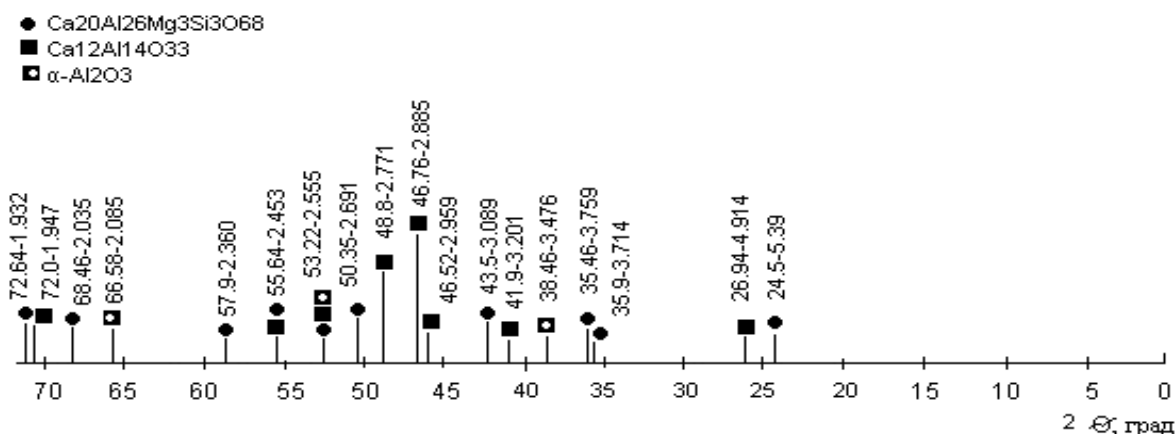


Рис. 4 – Штрих-рентгенограмма состава № 4

Вследствие того, что температура обжига была изменена, на рентгенограмме четко идентифицируются дифракционные максимумы которые относятся к Q – фазе Ca₂₀Al₂₆Mg₃Si₃O₆₈ ($d \cdot 10^{-10}$ – 1,923; 2,035; 2,360; 2,453; 2,555; 2,691; 3,089; 3,759; 3,714; 5,39 м), которая образуется на основе соединения Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (так называемый минерал «майенит») ($d \cdot 10^{-10}$ – 1,534; 2,453; 2,555; 2,771; 2,885; 2,959; 3,201; 4,914 м.) и α-Al₂O₃ ($d \cdot 10^{-10}$ – 2,085; 2,555 м).

Все представленные соединения входят в состав системы CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂, которая имеет исключительно важное прикладное значение в технологии огнеупоров.

После исследования образцов физико-химическими методами были определены физико-механические свойства цементов. Из цементного теста были изготовлены образцы (1 : 1) нормальной густоты и исследованы на прочность в лабораторных условиях на гидравлическом прессе. Испытания проходили по методике малых образцов. Полученные образцы твердели в комбинированных условиях (1 – на воздухе, 2 – над водой 3 – в воде) через 3, 7 и 28 суток, результаты испытаний приведены в табл. 2 – 4.

Таблица 2 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих на воздухе

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	44	45	45
2	45 % / 55 %	0,29	45	50	53
3	55 % / 45 %	0,31	51	56	57
4	50 % / 50 %	0,30	48	50	50

Таблица 3 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих во влажных условиях

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	48	50	52
2	45 % / 55 %	0,29	48	55	60
3	55 % / 45 %	0,31	58	62	65
4	50 % / 50 %	0,30	50	53	60

Таблица 4 – Физико-механические испытания цементов, твердеющих в воде

№ состав	Соотношение катализатора и шлама (отхода водоочистки)	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
			3 суток	7 суток	28 суток
1	40 % / 60 %	0,30	46	48	48
2	45 % / 55 %	0,29	47	53	55
3	55 % / 45 %	0,31	51	60	62
4	50 % / 50 %	0,30	49	53	54

Выводы:

Установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе отходов водоочистки и катализатора являются моноалюминаты и диалюминаты кальция.

В результате исследований получены оптимальные параметры синтеза цемента с использованием отходов водоочистки, отработанных и отбракованных катализаторов, рекомендуемая температура обжига клинкера выше 1450 °С, (методом плавления) изотермическая выдержка при максимальной температуре – 3 часа, именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования и связывания оксидов в минералы, что дает в свою очередь хорошие прочностные результаты.

Список литературы: 1. Пащенко О.О. В'язучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища шк., 1995. – 416 с. 2. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с. 3. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. – К.: Вища шк., 1984. – 121 с. 4. Кожанова А.Н. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [А.Н. Кожанова, Г.Н. Шабанова, Е.А. Семенченко и др.] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ. – 2001. – Т. 2. – С. 67 – 69. 5. Семенченко О.О. Фізико-хімічні дослідження клінкера цементу, отриманого з відходів водоочищення / [О.О. Семенченко, Г.М. Шабанова, З.І. Ткачова, та ін.] // Вестник ХГПУ. – 2000. – Вып. 123. – С. 77 – 80. 6. Шабанова Г.Н. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод / [Г.Н. Шабанова, Е.А. Гапонова, Н.К.Вернигора и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Межд. научн.-практ. конф., 18-19 сент. 2007 г.: сб. докл. – Белгород, 2007. – С. 308 – 311. 7. Ворожбян Р.М. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 288 – 292. 8. Ворожбян Р.М. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 27. – С. 164 – 173. 9. Ворожбян Р.М. Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская и др.] // Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – 2012. – № 112. – С. 223 – 229.

References: 1. Pashchenko O.O. V'yazhuchi materialy / O.O. Pashchenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevs'ka. – Kyiv: Vyshcha shk., 1995. – 416 s. 2. Kuznetsova T.V. Fizycheskaya khymyya vyazhushchykh materyalov / T.V. Kuznetsova., Y.V. Kudryashev, V.V. Tymashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1989. – 384 s. 3. Mel'nyk M.T. Ohneupornyye tsement / M.T. Mel'nyk, N.H. Ylyukha, N.N. Shapovalova. – Kiev: Vyshcha shk., 1984. – 121 s. 4. Kozhanova A.N. Poluchenye materyalov spetsyal'noho naznachennyya na osnove otkhodov ochystky stochnykh vod khymycheskykh proyzvodstv / [A.N. Kozhanova, H.N. Shabanova, E.A. Semenchenko y dr.] // Sovremennyye problemy khymycheskoy tekhnolohyy neorhanycheskykh veshchestv. – 2001. – Т. 2. – S. 67 – 69. 5. Semenchenko O.O. Fyzyko-khimichni doslidzhennya klinkera tsementu, otrymannoho z vidkhodiv vodoochyshtchennya / [O.O. Semenchenko, H.M. Shabanova, Z.I. Tkachova, ta in.] // Vestnyk KhHPU. – 2000. – Vyp. 123. – S. 77 – 80. 6. Shabanova H.N. Poluchenye vyazhushchykh materyalov na osnove otkhodov ochystky stochnykh vod / [H.N. Shabanova, E.A. Haponova, N.K.Vernyhora y dr.] // Nauchnye yssledovanyya, nanosystemy y resursosberehayushchye tekhnolohyy v stroyyndustry: Mezhd. nauchn.-prakt. конф., 18-19 sent. 2007 y.:

sb. dokl. – Belhorod, 2007. – S. 308 – 311. **7.** *Vorozhbyyan R.M.* Ustanovlenye vozmozhnosty yspol'zovaniya otkhodov promyshlennosti v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / [R.M. Vorozhbyyan, A.N. Korohodskaya, H.N. Shabanova y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' UkrDAZT. – 2011. – Vyp. 122. – S. 288-292. **8.** *Vorozhbyyan R.M.* K voprosu ob yspol'zovaniy otkhodov vodoochystky v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 27. – S. 164 – 173. **9.** *Vorozhbyyan R.M.* Obosnovanye vozmozhnosty yspol'zovaniya otkhoda nykelevoho katalyzatora v proyzvodstve hlynozemystoho tsementa / [R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya, y td.] // Zbirnyk naukovykh prats' PAT „UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho”. – 2012. – № 112. – S. 223 – 229.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.09.14

УДК 666.948

Вплив температури випалу на процеси формування клінкеру глиноземистого цементу / Р.М. ВОРОЖБІЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСЬКА, Т.Д.РИЩЕНКО, Ю.В. ПЕРМЯКОВ, К.А. КРАСЮК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 14 – 21. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

У даній статті наведені результати розробки і порівняльні характеристики глиноземистого цементу на основі відходів хімічних підприємств. Представлені результати фізико-хімічних і фізико-механічних досліджень в'язучого, дозволяють використовувати його у якості високотемпературної зв'язки, в технології вогнетривів. Актуальністю даної теми є, зниження витрат на використання сировинних матеріалів і розширення сировинної бази України.

Ключові слова: глиноземистий цемент, відходи водоочищення, носій каталізатора, сировинна суміш, рентгенограма, синтез, випробування

UDS 666.948

Effect of temperature on obzhyha formation processes klynkera alumina cement / R.M. VOROZHBYYAN, G.N. SHABANOVA, A.N. KOROHODSKAYA, T.D. RUSCHENKO, Y.V. PERMAKOV, K.A. KRASIUK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 14 – 21. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the results of development and comparative characteristics of alumina cement-based waste chemical plants. The presented results of physico-chemical and physico-mechanical studies binder, you can use it as a high-bundle, in the technology of refractories. Relevance of this topic is, reduce the cost of the use of raw materials and the expansion of the resource base in Ukraine.

Keywords: calcium aluminate cement, waste water treatment, catalyst support, the raw mix, X-ray, synthesis, test.